

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-263653

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

---

(51)Int.Cl. B29C 70/16  
A01K 87/00  
A63B 49/02  
A63B 53/10  
A63B 59/06  
A63C 11/22  
F16C 13/00  
// B29K105:08  
B29K307:04  
B29L 23:00  
B29L 31:52

---

(21)Application number : 11-076670

(71)Applicant : NIPPON MITSUBISHI OIL CORP  
NIPPON GRAPHITE FIBER KK  
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 19.03.1999

(72)Inventor : TAKEMURA SHINICHI  
HAYATA YOSHIHO  
ONO HIDEYUKI  
KITAGAWA YOICHI

---

## (54) TUBULAR BODY MADE OF FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tubular body made of fiber-reinforced composite material being lightweight and having high excellent distortional strength.

SOLUTION: The tubular body made of fiber-reinforced composite material is formed such that low elastic modulus carbon fiber having a tensile elastic modulus of 5-160 GPa, a compression rupture strain of 1-5%, and a density of fiber of 1.5-1.9 g/cm<sup>3</sup> is arranged at an orientation angle of +35 to +55° and -35 to -55° with respect to the longitudinal axial direction of the tubular body.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[JP,2000-263653,A]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] a modulus of elasticity in tension -- 5 - 160GPa and a compression breaking strain -- the density of 1 - 5%, and fiber -- 1.5 - 1.9 g/cm<sup>3</sup> it is -- letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing with which a low elastic-modulus carbon fiber is characterized by being arranged to the longitudinal shaft orientations of a tubular object by the orientation angle (+35 degrees - +55 degrees and -35 degrees - -55 degrees)

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing, and a golf shaft, the shaft of a tennis racket, the bat of baseball, the shaft of a badminton racket, a skiing stock, a fishing rod, etc. are especially the driveshaft of an automobile, and a film manufacture machine at an industrial field in a sport field. piVI -- \*\* \*\*M  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* % \*\*\*\*\* \*\* \*\* I \*\* -- \*\* \*\*\*\* (4) \*\*\*\*\* \*\* <>  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* I] \*\*\*\*\* -- \*\* theta \*\*\*\*\* 6 \*\* \*\*\*\* \*\*  
-- \*\*\*\* \*\*\*\*\* cap ZU \*\* handle^\*\* \*\* \*\* 9  
\*\*\*\*\*

[0002]

[Description of the Prior Art] Fiber strengthening composite material (FRP) is widely used for various uses by sport leisure, various industrial fields, etc. Many carbon fiber

reinforced composite materials (CFRP) for the use for which lightweight and high rigidity is needed are used also in much fiber strengthening composite material which used the glass fiber, the aramid fiber, the boron fiber, etc. For example, in the sport leisure field, it is mostly used for the racket of a golf shaft, tennis, or badminton, the fishing rod, the skiing board, etc. to the driveshaft of a printing machine and the roll for film manufacture machines, and an automobile etc. by the industrial field again.

[0003] In the golf club, lightweight-ization of a shaft is progressing with enlargement of a golf head in recent years, and a golf club maker and each shaft maker company lightweight-ize a shaft how, or are furthering research and development. However, when a shaft does not have sufficient intensity, lightweight-ization of a shaft has a possibility that breakage accident may occur by the shock at the time of a hit ball, in order to cause a strong fall. Although especially the low shaft had a possibility of a shaft having twisted and causing destruction for the torsional stress produced when torsional strength removes a sweet spot and it strikes, most shafts which have lightweight and high torsional strength were not obtained.

[0004] Moreover, in a badminton racket, in order to raise the directional stability of the shuttle at the time of a hit ball, while it is important to give high torsional rigidity to a shaft, a lightweight thing is also one of the important elements. However, in order to maintain required intensity, it was not able to be said that sufficient lightweight-ization of a shaft had been performed.

[0005] furthermore, the thing for which it has the torsional strength which was excellent in order to transmit big torsion torque although FRP-ization is progressing from the conventional metal in the driveshaft of an automobile -- in addition, although the lightweight thing was also important, it was not able to be said that lightweight-ization sufficient in the old driveshaft made from FRP was made

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention cancels the technical problem of these former, and is to offer the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing which has the torsional strength excellent that it is lightweight and highly.

[0007]

[Means for Solving the Problem] namely, this invention -- a modulus of elasticity in tension -- 5 - 160GPa and a compression breaking strain -- the density of 1 - 5%, and fiber -- 1.5 - 1.9 g/cm<sup>3</sup> it is -- a low elastic-modulus carbon fiber is related with the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing characterized by being arranged to the longitudinal shaft orientations of a tubular

object by the orientation angle (+35 degrees - +55 degrees and -35 degrees - -55 degrees)

[0008]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the contents of this invention are explained in detail. As a low elastic-modulus carbon fiber used by this invention, the modulus of elasticity in tension of fiber can use the carbon fiber of 5-120GPa more preferably five to 150 GPa five to 160 GPa.

[0009] Since the compression breaking strain of this fiber also tends to fall simultaneously and may be unable to give sufficient torsional strength for the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing of this invention when the modulus of elasticity in tension of this carbon fiber is higher than these 160GPa(s), it is not desirable.

[0010] As a low elastic-modulus carbon fiber used by this invention, a compression breaking strain can use 1.7 - 5% of carbon fiber more preferably 1.5 to 5% 1 to 5%. Since sufficient torsional strength for the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing acquired cannot be given when a compression breaking strain is lower than 1%, it is not desirable.

[0011] Moreover, the density of the aforementioned carbon fiber is 1.9 g/cm<sup>3</sup>. It is not desirable in order to cause the weight increase of the moldings obtained, in being high.

[0012] If it is the low elastic-modulus carbon fiber which has such a physical-properties value, any carbon fibers, such as a polyacrylonitrile system carbon fiber and a pitch based carbon fiber, can be used.

[0013] The tubular object of this invention is a tubular object which the low elastic-modulus carbon fiber of these physical properties has arranged to the longitudinal shaft orientations of the letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing by the orientation angle (+35 degrees - +55 degrees and -35 degrees - -55 degrees).

[0014] In case the laminating of this carbon fiber is carried out and this letter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing is manufactured, it is usually made the form of the prepreg which infiltrated the matrix resin into the aforementioned carbon fiber, and the laminating of the carbon fiber is carried out.

[0015] As this prepreg, although a cross prepreg or the 1 direction prepreg can be used, the 1 direction prepreg which is easy to control the orientation angle of a carbon fiber is used preferably.

[0016] The thermosetting resin chosen from an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, phenol resin, silicone resin, a polyurethane resin, a urea resin, melamine resin,

etc. as a matrix resin used for this prepreg can be used, and an epoxy resin can be used preferably. the strengthening fiber eyes of these prepregs — usually — 30 – 300 g/m<sup>2</sup> — desirable — 50 – 250 g/m<sup>2</sup> It can be set as the range. the strengthening fiber eyes of a prepreg — 300 g/m<sup>2</sup> when large, in restricting the flexibility about the weight and the rigidity of the shaft at the time of a shaft (tubular object) design, coil around the mandrel of the prepreg at the time of the letter object manufacture of fiber strengthening composite-material tube manufacturing etc. — since it is easy to produce evils, like a sex is also inferior, it is not desirable

[0017] In this invention, what judged the prepreg which used the low elastic-modulus carbon fiber of these physical properties so that it might arrange to the longitudinal shaft orientations of a tubular object by the orientation angle these low elastic-modulus carbon fibers of whose are +35 degrees – +55 degrees and –35 degrees – –55 degrees, and judged it is twisted around a mandrel etc. by the aforementioned orientation angle, and it can perform a laminating and hardening.

[0018] In order to distinguish the layer using the low elastic-modulus carbon fiber from other layers, in this invention, this layer will be called a low elastic-modulus layer.

[0019] A low elastic-modulus layer sticks the low elastic-modulus layer prepreg of these positive/negative that judged the carbon fiber prepreg for low elastic-modulus layers, respectively, and was judged and obtained, twists it around a mandrel by the aforementioned orientation angle so that fiber may serve as an orientation angle (+35 degrees – +55 degrees and –35 degrees – –55 degrees) to the longitudinal shaft orientations of a tubular object, and the laminating of it can be carried out as a low elastic-modulus layer of a positive/negative lot, and it can be formed. When sticking the prepreg of these positive/negative, after the distance equivalent to a part of a mandrel gone half round shifts and piles up one side from another side, a low elastic-modulus layer can be formed by twisting and carrying out the laminating of the prepreg of a positive/negative lot to a mandrel etc.

[0020] The 1–10 layers (call it 1–10 layers of positive low elastic-modulus layers and 1–10 layers of negative low elastic-modulus layers) of the numbers of laminatings of the low elastic-modulus layer of a positive/negative lot can usually be preferably made into 2–8 layers. Moreover, the laminating of a positive low elastic-modulus layer or a positive negative low elastic-modulus layer can be carried out by turns every [ every layer and ] two or more layers. Moreover, the numbers of laminatings of a positive low elastic-modulus layer and a negative low elastic-modulus layer may differ mutually. The number of laminatings said by this invention means how many layer laminating the layer is averaging and carrying out, i.e., how many times are the

surroundings of the shaft of a tubular object wound?.

[0021] The laminating of the low elastic-modulus layer can also be carried out over the whole longitudinal direction of a tubular object, and it can also carry out a laminating to a part to raise especially torsional strength partially. Moreover, the number of laminatings of the low elastic-modulus layer in the longitudinal direction of a tubular object, such as increasing the number of laminatings of the low elastic-modulus layer of a part to raise torsional strength rather than the other part, when carrying out the laminating of the low elastic-modulus layer over the whole longitudinal direction of a tubular object, can also be changed regularly or in irregular.

[0022] Moreover, the latter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing in this invention adds at least two kinds of laminating portions, a diagonal-crossing layer and a straight layer, further, and can be constituted.

[0023] As a prepreg used for a diagonal-crossing layer, although a \*\* prepreg can be used on the other hand, a cross prepreg and since it is easy to control a fiber orientation angle, on the other hand, a \*\* prepreg is used preferably. As strengthening fiber used for this prepreg, a modulus of elasticity in tension can use the thing of 400–1000GPa preferably 200 to 1000 GPa.

[0024] As such strengthening fiber, a metal fiber, a silicon carbide fiber, an alumina fiber, a boron fiber, a potassium titanate fiber, a carbon fiber, etc. are mentioned, it is lightweight and a carbon fiber is preferably used from it being a high modulus of elasticity in tension.

[0025] On the other hand as a prepreg used for the straight layer in this invention, a \*\* prepreg can be used preferably. As strengthening fiber used for the prepreg used for this straight layer, a modulus of elasticity in tension can usually use the strengthening fiber of 200–600GPa.

[0026] As such strengthening fiber, a metal fiber, a silicon carbide fiber, an alumina fiber, a boron fiber, a potassium titanate fiber, a carbon fiber, etc. are mentioned, it is lightweight and a carbon fiber is preferably used from it being a high modulus of elasticity in tension.

[0027] As a matrix resin used for the prepreg used for the aforementioned diagonal-crossing layer and a straight layer, respectively, the thermosetting resin chosen from an epoxy resin, an unsaturated polyester resin, phenol resin, silicone resin, a polyurethane resin, a urea resin, melamine resin, etc. is used, and an epoxy resin is used preferably. as these prepregs -- strengthening fiber eyes -- usually -- 30 – 300 g/m<sup>2</sup> -- desirable -- 50 – 250 g/m<sup>2</sup> The thing of the range can be used.

[0028] When the strengthening fiber eyes of a prepreg are larger than this range, in

restricting the flexibility at the time of a shaft design, since it is easy to produce evils, like the winding nature to the mandrel of the prepreg at the time of the latter object manufacture of fiber strengthening composite-material tube manufacturing is also inferior, it is not desirable.

[0029] The diagonal-crossing layer in this invention makes the lot the positive diagonal-crossing layer and the negative diagonal-crossing layer. Usually, the laminating of the diagonal-crossing layer of positive/negative is carried out by turns mutually. A positive diagonal-crossing layer can be formed by twisting and carrying out the laminating of the prepreg to a mandrel etc. so that +15 degrees - the +75 degrees of +25 degrees - the +65 degrees of the directions of orientation of strengthening fiber may become +35 degrees - +55 degrees more preferably to the shaft orientations of a tubular object.

[0030] A negative diagonal-crossing layer is a layer which carried out orientation, as the strengthening fiber intersects the strengthening fiber of a positive diagonal-crossing layer, and -25 degrees - -65 degrees of -15 degrees - -75 degrees of strengthening fiber can form it preferably to the shaft orientations of a tubular object by twisting and carrying out the laminating of the prepreg to a mandrel etc. so that it may become -35 degrees - -55 degrees more preferably.

[0031] The 1-10 layers of the numbers of laminatings of the diagonal-crossing layer of a positive/negative lot can usually be preferably made into 2-8 layers. If a positive diagonal-crossing layer and a negative diagonal-crossing layer are considered as separate, the 2-20 layers of the numbers of laminatings of a diagonal-crossing layer can usually be preferably made into 4-16 layers. Moreover, the laminating of a positive diagonal-crossing layer or a positive negative diagonal-crossing layer can be carried out by turns every [ every layer and ] two or more layers. Moreover, the numbers of laminatings of a positive diagonal-crossing layer and a negative diagonal-crossing layer may differ mutually.

[0032] The straight layer in this invention can be formed by twisting and carrying out the laminating of the prepreg to a mandrel etc. so that the direction of orientation of strengthening fiber may usually become 0 degree - \*\*10 degrees to the shaft orientations of a tubular object. The 1-10 layers of the numbers of laminatings of a straight layer can usually be preferably made into 2-8 layers.

[0033] With the latter object of fiber strengthening composite-material tube manufacturing in this invention, although it is desirable to carry out a diagonal-crossing layer inside and to carry out the laminating of the straight layer outside, it is not limited to this.



[0034] Although the low elastic-modulus layer of this invention receives other layers of a tubular object and can carry out a laminating also to the position of a gap It can arrange the outside of a diagonal-crossing layer, inside a diagonal-crossing layer, etc. For example, a straight (outside) layer / low elastic-modulus layer / diagonal-crossing layer (inside), A low elastic-modulus layer / diagonal-crossing layer / straight layer (inside), a straight (outside) layer / diagonal-crossing layer / low elastic-modulus layer (inside), (Outside) (Outside) It can arrange like a diagonal-crossing layer / low elastic-modulus layer / straight layer (inside), a low (outside) elastic-modulus layer / straight layer / diagonal-crossing layer (inside), and a diagonal-crossing (outside) layer / straight layer / low elastic-modulus layer (inside).

[0035]

[Example] this invention is not limited by these although an example is shown below.

[0036] as a low elastic-modulus \*\*\*\*\* elastic-modulus carbon fiber -- the product made from Japanese Graphite fiber -- 1 which XN-05 (a modulus of elasticity in tension is 3 49GPa(s), the compression breaking strain of 2.9%, and the density of 1.65g/cm) is used, and an epoxy resin is infiltrated into this, and is obtained -- direction carbon fiber prepreg E0526A-05N (for a tradename and carbon fiber eyes, 55 g/m<sup>2</sup> and a resin content are 40 % of the weight) was used

[0037] as the strengthening fiber for straight layers combined with a low elastic-modulus carbon fiber -- the Toray Industries, Inc. make -- 1 which carbon fiber T700S (a modulus of elasticity in tension is 230GPa(s) and 1.4% of compression breaking strains, and density is 1.8 g/cm<sup>3</sup>) are used, and an epoxy resin is infiltrated into this, and is obtained -- direction carbon fiber prepreg P3055S-12 (for a tradename and carbon fiber eyes, 125 g/m<sup>2</sup> and a resin content are 25 % of the weight) was used

[0038] as the strengthening fiber for diagonal-crossing layers combined with a low elastic-modulus carbon fiber -- the Toray Industries, Inc. make -- 1 which carbon fiber M40J (a modulus of elasticity in tension is 377GPa(s) and 0.7% of compression breaking strains, and density is 1.77 g/cm<sup>3</sup>) are used, and an epoxy resin is infiltrated into this, and is obtained -- direction carbon fiber prepreg P9055F-13 (for a tradename and carbon fiber eyes, 125 g/m<sup>2</sup> and a resin content are 25 % of the weight) was used

[0039] Each prepreg of the example 1 following was started in length of 1200mm, and it twisted around the mandrel with a diameter [ of 10mm ], and a length of 1500mm, and formed from the inside in order of the diagonal-crossing layer, the low elastic-modulus layer, and the straight layer, respectively.

[0040] The diagonal-crossing layer was twisted around the mandrel, and in the group, two-layer, and total a laminating of four layers of positive/negative of it were carried out, and it was formed so that the distance which is more equivalent to a part of a mandrel gone half round in the prepreg for diagonal-crossing layers of positive/negative might shift one side from another side and a carbon fiber might serve as a  $\pm 45^\circ$ -degree orientation angle to the longitudinal shaft orientations of a mandrel as a lot in piles.

[0041] The low elastic-modulus layer was twisted around the diagonal-crossing layer so that the distance which is more equivalent to a part of a mandrel gone half round in the prepreg for low elastic-modulus layers of positive/negative might shift one side from another side and a carbon fiber might serve as a  $\pm 45^\circ$ -degree orientation angle to the longitudinal shaft orientations of a mandrel as a lot in piles, and in the group, one layer, and total a laminating of two layers of positive/negative of it were carried out, and it was formed.

[0042] The straight layer twisted the prepreg for straight layers around the low elastic-modulus layer so that a carbon fiber might become parallel to the longitudinal shaft orientations of a mandrel, and it carried out the three-layer laminating uniformly and it formed it.

[0043] After hardening the mold release tape by upper shell winding of a straight layer and making the layered product obtained by carrying out the laminating of each class harden this layered product under 130 degrees C and conditions of 1 hour, the latter object of composite-material tube manufacturing which draws out a mandrel and does not have a taper was acquired.

[0044] This tubular object was cut down in length of 450mm, the metal tab was pasted up on ends, and the torsion test was performed. Span length was 350mm. It had the torsion physical properties which were lightweight, and were excellent. [ of the tubular object acquired by doing in this way as shown in Table 1 ]

[0045] The tubular object was acquired like the example 1 except having not carried out the laminating of the example of comparison 1 low elastic-modulus layer. It twisted, although the tubular object acquired by doing in this way was lightweight as shown in Table 1, and physical properties were inferior.

[0046] The tubular object was acquired like the example 1 except having not carried out the laminating of the example of comparison 2 low elastic-modulus layer, but having carried out the three-layer laminating of the diagonal-crossing layer in the group. As shown in Table 1, the tubular object acquired by doing in this way had the large weight, and torsion physical properties were inferior.

[0047] example of comparison 3 Toray Industries make -- the tubular object was acquired like the example 1 except having used the 1 direction carbon fiber prepreg (carbon fiber eyes 55 g/m<sup>2</sup>, resin-content 37wt%) which an epoxy resin is infiltrated into carbon fiber T700S (modulus-of-elasticity-in-tension 230GPa, 1.4% of compression breaking strains, density 1.8 g/cm<sup>3</sup>), and is obtained as a low elastic-modulus layer Although the tubular object acquired by doing in this way was lightweight as shown in Table 1, torsion physical properties were inferior.

[0048] Each prepreg of the example 2 following was started in length of 1245mm at the trapezoidal shape so that the number of laminatings might become fixed, and it twisted around the mandrel of the narrow diameter side outer diameter of 3.75mm, the large diameter side outer diameter of 13.5mm, a length of 1500mm, and tapers 6.5/1000, and formed from the inside in order of the diagonal-crossing layer, the low elastic-modulus layer, and the straight layer, respectively.

[0049] The distance in which a diagonal-crossing layer is more equivalent to a part of a mandrel gone half round in prepreg M40J for diagonal-crossing layers of positive/negative (carbon fiber eyes 125 g/m<sup>2</sup>, 25 % of the weight of resin contents) shifts one side from another side. It twisted around the mandrel, and toward the large diameter side, in the group, two-layer, and total a laminating of four layers of positive/negative were carried out, and it formed from the position of 283mm from the narrow diameter side edge section so that a carbon fiber might serve as a \*\*45-degree orientation angle to the longitudinal shaft orientations of a mandrel as a lot in piles.

[0050] a low elastic-modulus layer -- the object for the low elastic-modulus layers of positive/negative -- it twisted around the diagonal-crossing layer, and in the group, one layer, and total a laminating of two layers of positive/negative were carried out, and it formed so that the distance which is more equivalent to a part of a mandrel gone half round in prepreg XN-05 (carbon fiber eyes 55 g/m<sup>2</sup>, 40 % of the weight of resin contents) might shift one side from another side and a carbon fiber might serve as a \*\*45-degree orientation angle to the longitudinal shaft orientations of a mandrel as

[0051] a carbon fiber carries out orientation of the straight layer in parallel with the longitudinal shaft orientations of a mandrel -- as -- the object for straight layers -- it twisted around the low elastic-modulus layer, and the four-layer laminating of prepreg T700S (carbon fiber eyes 125 g/m<sup>2</sup>, 25 % of the weight of resin contents) was carried out uniformly, and they were formed

[0052] Furthermore, the 2nd straight layer for outer-diameter doubling (P3052S-12)

twisted around the aforementioned straight layer the prepreg started to the triangle so that it might become a 0 horizon from three layers and the narrow diameter side edge section in the narrow diameter side edge section in the position of 150mm, carried out the laminating, and formed it.

[0053] After hardening the mold release tape by upper shell winding of the 2nd straight layer and making the layered product obtained by carrying out the laminating of each class harden this layered product under 130 degrees C and conditions of 1 hour, the letter object of composite-material tube manufacturing which draws out a mandrel and has a taper was acquired.

[0054] The 50mm length portion was cut off from each edge the narrow diameter and large diameter side, this tubular-with taper object was cut down in length of 1145mm, the metal tab was pasted up on ends, and the torsion test was performed. Span length was 1055mm. This tubular object was 15.3mm in the narrow diameter side bore of 5.9mm and the outer diameter of 8.5mm, the large diameter side bore of 13.4mm, and outer diameter.

[0055] It had the torsion physical properties which were lightweight, and were excellent. [ of the tubular object acquired by doing in this way as shown in Table 2 ]

[0056] The tubular object was acquired like the example 2 except having not carried out the laminating of the example of comparison 4 low elastic-modulus layer, but having twisted in order of the diagonal-crossing layer prepreg, the straight layer prepreg, and the 2nd straight layer prepreg, and having carried out the laminating toward the large diameter side, from the place of 322mm, from the mandrel narrow diameter side edge section. It twisted, although the tubular object acquired by doing in this way was lightweight as shown in Table 2, and physical properties were inferior.

[0057] The tubular object was acquired like the example 2 except having not carried out the laminating of the example of comparison 5 low elastic-modulus layer, but having carried out the 2.5-layer laminating of the diagonal-crossing layer in the group, having twisted in order of the diagonal-crossing layer prepreg, the straight layer prepreg, and the 2nd straight layer prepreg, and having carried out the laminating toward the large diameter side, from the place of 290mm, from the mandrel narrow diameter side edge section. The tubular object acquired by doing in this way as shown in Table 2 was inferior in torsion physical properties.

[0058] example of comparison 6 Toray Industries make -- the 1 direction carbon fiber prepreg (carbon fiber eyes 55 g/m<sup>2</sup>, resin-content 37wt%) which an epoxy resin is infiltrated into carbon fiber T700S (modulus-of-elasticity-in-tension 230GPa, 1.4% of compression breaking strains, density 1.8 g/cm<sup>3</sup>), and is obtained -- a low

elastic-modulus layer -- carrying out It was used and the tubular object was acquired like the example 2 except having twisted the aforementioned prepreg toward the large diameter side from the place of 287mm from the mandrel narrow diameter side edge section. It twisted, as shown in Table 2, and physical properties were inferior.

[0059]

[Table 1]

[0060]

[Table 2]

[0061]

[Effect of the Invention] As explained above, by this invention, it was lightweight and the letter object of torsion fracture torque and fiber strengthening composite-material tube manufacturing which it twists, and a fracture angle is large and has high torsional strength was able to be offered.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-263653  
(P2000-263653A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 2 9 C	70/16	B 2 9 C 67/14	B 2 B 0 1 9
A 0 1 K	87/00	A 6 3 B 49/02	Z 2 C 0 0 2
A 6 3 B	49/02	53/10	A 3 J 1 0 3
	53/10	59/06	C 4 F 2 0 5
	59/06	A 6 3 C 11/22	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-76670

(22) 出願日 平成11年3月19日 (1999.3.19)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社  
東京都港区西新橋1丁目3番12号

(71) 出願人 595173824

日本グラファイトファイバー株式会社  
東京都新宿区西新宿3-5-1

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(74) 代理人 100086287

弁理士 伊東 哲也 (外1名)

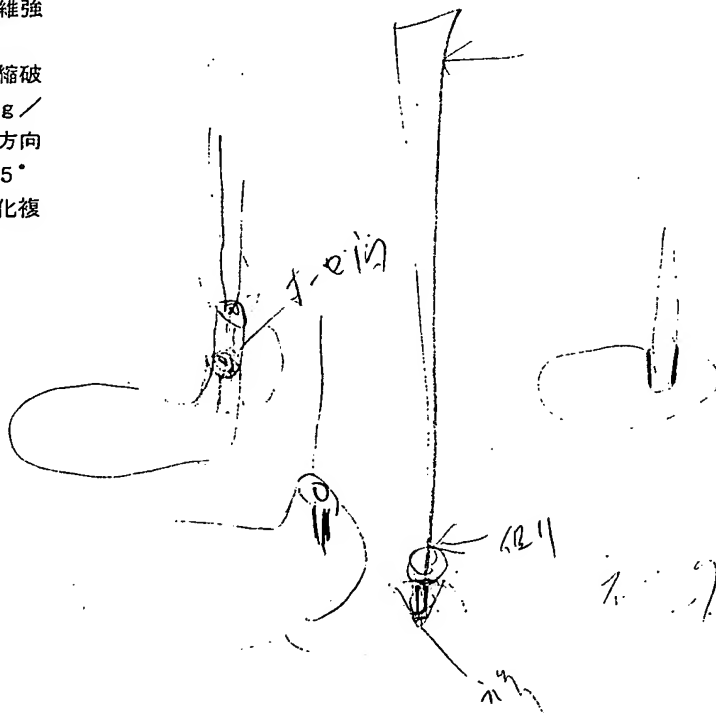
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料製管状体

(57) 【要約】

【課題】 軽量で高く優れたねじり強度を有する繊維強化複合材料製管状体を提供する。

【解決手段】 引張弾性率が5~160GPa、圧縮破断ひずみが1~5%、繊維の密度が1.5~1.9g/cm<sup>3</sup>である低弾性率炭素繊維が、管状体の長手軸方向に対して+35°~+55°および-35°~-55°の配向角で配置されていることを特徴とする繊維強化複合材料製管状体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 引張弾性率が  $5 \sim 160 \text{ GPa}$ 、圧縮破断ひずみが  $1 \sim 5 \%$ 、繊維の密度が  $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$  である低弾性率炭素繊維が、管状体の長手軸方向に対して  $+35^\circ \sim +55^\circ$  および  $-35^\circ \sim -55^\circ$  の配向角で配置されていることを特徴とする繊維強化複合材料製管状体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は繊維強化複合材料製管状体に関し、特にスポーツ分野ではゴルフシャフト、テニスラケットのシャフト、野球のバット、バドミントンラケットのシャフト、スキーストック、釣り竿など、また産業分野では自動車のプロペラシャフト、フィルム製造機・印刷機械用ロール、フィルムもしくは織り物のまきとりに使用するエアシャフト、航空機用部品の修理・搬送のためのスリング治具、自動車・自転車用フレーム部品などの用途に好適な繊維強化複合材料製管状体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】繊維強化複合材料 (FRP) はスポーツ・レジャー、各種産業分野などで様々な用途で広く使用されている。ガラス繊維、アラミド繊維、ポロン繊維などを使用した多くの繊維強化複合材料のなかでも、炭素繊維強化複合材料 (CFRP) は、軽量で高い剛性が必要とされる用途に多く使用されている。例えばスポーツ・レジャー分野ではゴルフシャフト、テニスやバドミントンのラケット、釣り竿、スキー板などに、また産業分野では印刷機械・フィルム製造機械用ロール、自動車のプロペラシャフトなどに多く使用されている。

【0003】ゴルフクラブにおいては近年のゴルフヘッドの大型化にともない、シャフトの軽量化が進んでおり、ゴルフクラブメーカー、シャフトメーカー各社はいかにシャフトを軽量化するか研究開発を進めている。しかしシャフトの軽量化は強度の低下を招くことになるため、シャフトが十分な強度を持たない場合には打球時の衝撃により折損事故が起きる恐れがある。特にねじり強度が低いシャフトはスイートスポットをはずして打った場合に生じるねじり応力のため、シャフトがねじり破壊を起こしてしまう恐れがあるが、軽量で高いねじり強度を有するシャフトはほとんど得られていなかった。

【0004】また、バドミントンラケットにおいては、打球時のシャトルの方向安定性を高めるためシャフトに高いねじり剛性を与えることが重要であるとともに、軽量であることも重要な要素のひとつである。しかし、必要な強度を維持するためにシャフトの十分な軽量化が行われてきたとは言えなかった。

【0005】さらに、自動車のプロペラシャフトにおいては従来の金属製から FRP 化が進んできているが、大きなねじりトルクを伝達するために優れたねじり強度を

有することに加えて、軽量であることも重要であるが、これまでの FRP 製プロペラシャフトでは十分な軽量化がなされているとは言えなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来の課題を解消し、軽量で高く優れたねじり強度を有する繊維強化複合材料製管状体を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、引張弾性率が  $5 \sim 160 \text{ GPa}$ 、圧縮破断ひずみが  $1 \sim 5 \%$ 、繊維の密度が  $1.5 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$  である低弾性率炭素繊維が、管状体の長手軸方向に対して  $+35^\circ \sim +55^\circ$  および  $-35^\circ \sim -55^\circ$  の配向角で配置されていることを特徴とする繊維強化複合材料製管状体に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明で用いられる低弾性率炭素繊維としては、繊維の引張弾性率が  $5 \sim 160 \text{ GPa}$ 、好ましくは  $5 \sim 150 \text{ GPa}$ 、より好ましくは  $5 \sim 120 \text{ GPa}$  の炭素繊維を用いることができる。

【0009】該炭素繊維の引張弾性率がこの  $160 \text{ GPa}$  より高い場合には、該繊維の圧縮破断ひずみも同時に低下してしまい易く、本発明の繊維強化複合材料製管状体に十分なねじり強度を持たせることができない場合があるため好ましくない。

【0010】本発明で用いられる低弾性率炭素繊維としては、圧縮破断ひずみが  $1 \sim 5 \%$ 、好ましくは  $1.5 \sim 5 \%$ 、より好ましくは、 $1.7 \sim 5 \%$  の炭素繊維を用いることができる。圧縮破断ひずみが  $1 \%$  よりも低い場合には、得られる繊維強化複合材料製管状体に十分なねじり強度を持たせることができないため好ましくない。

【0011】また、前記炭素繊維の密度が  $1.9 \text{ g/cm}^3$  よりも高い場合には、得られる成形物の重量の増加を招くため好ましくない。

【0012】このような物性値を有する低弾性率炭素繊維であれば、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ビッチ系炭素繊維などいずれの炭素繊維も用いることができる。

【0013】本発明の管状体は、かかる物性の低弾性率炭素繊維が、繊維強化複合材料製管状体の長手軸方向に対して  $+35^\circ \sim +55^\circ$  および  $-35^\circ \sim -55^\circ$  の配向角で配置した管状体である。

【0014】該炭素繊維を積層して該繊維強化複合材料製管状体を製造する際には、通常、前記炭素繊維にマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグの形にして炭素繊維を積層する。

【0015】該プリプレグとしては、クロスプリプレグあるいは一方向プリプレグを使用することができるが、

炭素繊維の配向角を制御しやすい方向プリブレグが好ましく用いられる。

【0016】該プリブレグに使用されるマトリックス樹脂としてはエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等から選ばれる熱硬化性樹脂を用いることができ、好ましくはエポキシ樹脂を用いることができる。これらのプリブレグの強化繊維目付は通常、 $30 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$  の範囲に設定することができる。プリブレグの強化繊維目付が  $300 \text{ g/m}^2$  より大きい場合には、シャフト（管状体）設計時におけるシャフトの重量・剛性に関する自由度が制限されるうえ、繊維強化複合材料製管状体製造時におけるプリブレグのマンドレル等への巻き付け性も劣る等の弊害が生じやすいため好ましくない。

【0017】本発明では、かかる物性の低弾性率炭素繊維を使用したプリブレグを、管状体の長手軸方向に対して該低弾性率炭素繊維が  $+35^\circ \sim +55^\circ$  および  $-35^\circ \sim -55^\circ$  の配向角で配置するように裁断し、裁断したものをマンドレルなどに前記配向角で巻き付けて積層、硬化することができる。

【0018】低弾性率炭素繊維を用いた層を他の層と区別するために、本発明ではこの層を低弾性率層と称することにする。

【0019】低弾性率層は、繊維が管状体の長手軸方向に対して  $+35^\circ \sim +55^\circ$  および  $-35^\circ \sim -55^\circ$  の配向角となるように低弾性率層用炭素繊維プリブレグをそれぞれ裁断し、裁断して得られたこれら正負の低弾性率層プリブレグを貼り合わせてマンドレルに前記配向角で巻き付け、正負一組の低弾性率層として積層して形成することができる。これら正負のプリブレグを貼り合わせる場合、マンドレルの半周分に相当する距離ほど一方を他方からずらして重ねた後、正負一組のプリブレグをマンドレルなどに巻きつけて積層することで低弾性率層を形成できる。

【0020】正負一組の低弾性率層の積層数は通常、 $1 \sim 10$  層（正の低弾性率層  $1 \sim 10$  層、負の低弾性率層  $1 \sim 10$  層ということ）、好ましくは  $2 \sim 8$  層とすることができる。また、正の低弾性率層または負の低弾性率層を 1 層ごとまたは複数層ごとに交互に積層することができる。また、正の低弾性率層と負の低弾性率層の積層数は互いに異なっているもよい。本発明で言う積層数とは、層が平均して何層積層しているか、即ち管状体の軸の回りを何回巻回しているかを意味する。

【0021】低弾性率層は管状体の長手方向全体に渡って積層することもできるし、特にねじり強度を高めたい箇所部分的に積層することもできる。また低弾性率層を管状体の長手方向全体に渡って積層する場合においても、ねじり強度を高めたい箇所の低弾性率層の積層数を、それ以外の箇所よりも増やすなど、管状体の長手方

向における低弾性率層の積層数を規則的、あるいは不規則的に変化させることもできる。

【0022】また、本発明における繊維強化複合材料製管状体は、さらに斜交層とストレート層の少なくとも 2 種類の積層部分を加えて構成されることができる。

【0023】斜交層に用いるプリブレグとしては、クロスプリブレグおよび一方方向プリブレグを使用することができるが、繊維配向角を制御しやすいため一方方向プリブレグが好ましく用いられる。該プリブレグに使用される強化繊維としては、引張弾性率が  $200 \sim 1000 \text{ GPa}$ 、好ましくは  $400 \sim 1000 \text{ GPa}$  のものを用いることができる。

【0024】このような強化繊維としては、金属繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維等が挙げられ、軽量でかつ高引張弾性率であることから好ましくは炭素繊維が用いられる。

【0025】本発明におけるストレート層に用いるプリブレグとしては一方方向プリブレグを好ましく使用することができる。該ストレート層に用いるプリブレグに使用される強化繊維としては通常、引張弾性率が  $200 \sim 600 \text{ GPa}$  の強化繊維を用いることができる。

【0026】このような強化繊維としては、金属繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維等が挙げられ、軽量でかつ高引張弾性率であることから好ましくは炭素繊維が用いられる。

【0027】前記斜交層およびストレート層にそれぞれ用いられるプリブレグに使用されるマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等から選ばれる熱硬化性樹脂が用いられ、好ましくはエポキシ樹脂が用いられる。これらのプリブレグとしては強化繊維目付が通常、 $30 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$  の範囲のものを用いることができる。

【0028】プリブレグの強化繊維目付がこの範囲より大きい場合には、シャフト設計時における自由度が制限されるうえ、繊維強化複合材料製管状体製造時におけるプリブレグのマンドレルへの巻き付け性も劣る等の弊害が生じやすいため好ましくない。

【0029】本発明における斜交層は、正の斜交層と負の斜交層を一組としている。通常、正負の斜交層は互いに交互に積層される。正の斜交層は、強化繊維の配向方向が管状体の軸方向に対して、 $+15^\circ \sim +75^\circ$ 、好ましくは  $+25^\circ \sim +65^\circ$ 、より好ましくは  $+35^\circ \sim +55^\circ$  になるようにプリブレグをマンドレルなどに巻きつけて積層することで形成できる。

【0030】負の斜交層は、その強化繊維が正の斜交層の強化繊維と交差するように配向した層であり、管状体



の軸方向に対して強化繊維が、 $-15^{\circ} \sim -75^{\circ}$ 、好ましくは $-25^{\circ} \sim -65^{\circ}$ 、より好ましくは $-35^{\circ} \sim -55^{\circ}$  になるようにプリプレグをマンドレルなどに巻きつけて積層することで形成できる。

【0031】正負一組の斜交層の積層数は、通常1～10層、好ましくは2～8層とすることができる。正の斜交層、負の斜交層を別々として考えると、斜交層の積層数は通常、2～20層、好ましくは4～16層とすることができる。また、正の斜交層または負の斜交層を1層ごとまたは複数層ごとに交互に積層することができる。また、正の斜交層と負の斜交層の積層数は互いに異なっているともよい。

【0032】本発明におけるストレート層は、強化繊維の配向方向が管状体の軸方向に対して通常、 $0^{\circ} \sim \pm 10^{\circ}$  になるようにプリプレグをマンドレルなどに巻きつけて積層することで形成できる。ストレート層の積層数は通常、1～10層、好ましくは2～8層とすることができる。

【0033】本発明における繊維強化複合材料製管状体では、斜交層を内側に、ストレート層を外側に積層することが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0034】本発明の低弾性率層は管状体の他の層に対していずれの位置にも積層することができるが、斜交層の外側、斜交層の内側などに配置することができ、例えば、(外側)ストレート層/低弾性率層/斜交層(内側)、(外側)低弾性率層/斜交層/ストレート層(内側)、(外側)ストレート層/斜交層/低弾性率層(内側)、(外側)斜交層/低弾性率層/ストレート層(内側)、(外側)低弾性率層/ストレート層/斜交層(内側)、(外側)斜交層/ストレート層/低弾性率層(内側)などのように配置することができる。

【0035】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0036】低弾性率層用低弾性率炭素繊維として、日本グラファイトファイバー(株)製XN-05(引張弾性率は49GPa、圧縮破断ひずみ2.9%、密度1.65g/cm<sup>3</sup>)を使用し、これにエポキシ樹脂を含浸させて得られる一方向炭素繊維プリプレグE0526A-05N(商品名、炭素繊維目付は55g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量は40重量%)を使用した。

【0037】低弾性率炭素繊維と組み合わせられるストレート層用の強化繊維として、東レ(株)製炭素繊維T700S(引張弾性率は230GPa、圧縮破断ひずみ1.4%、密度は1.8g/cm<sup>3</sup>)を使用し、これにエポキシ樹脂を含浸させて得られる、一方向炭素繊維プリプレグP3055S-12(商品名、炭素繊維目付は125g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量は25重量%)を使用した。

【0038】低弾性率炭素繊維と組み合わせられる斜交層

用の強化繊維として東レ(株)製炭素繊維M40J(引張弾性率は377GPa、圧縮破断ひずみ0.7%、密度は1.77g/cm<sup>3</sup>)を使用し、これにエポキシ樹脂を含浸させて得られる一方向炭素繊維プリプレグP9055F-13(商品名、炭素繊維目付は125g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量は25重量%)を使用した。

【0039】実施例1

下記の各プリプレグを長さ1200mmに切り出し、直径10mm、長さ1500mmのマンドレルに巻き付けて内側から斜交層、低弾性率層、ストレート層の順にそれぞれ形成した。

【0040】斜交層は、正負の斜交層用プリプレグをマンドレルの半周分に相当する距離ほど一方を他方からずらして重ねて一組として、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に対して $\pm 45^{\circ}$ の配向角となるようにマンドレルに巻きつけて組で2層、正負合計4層積層して形成した。

【0041】低弾性率層は、正負の低弾性率層用プリプレグを、マンドレルの半周分に相当する距離ほど一方を他方からずらして重ねて一組として、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に対して $\pm 45^{\circ}$ の配向角となるように斜交層に巻きつけて、組で1層、正負合計2層積層して形成した。

【0042】ストレート層は、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に平行になるようにストレート層用プリプレグを低弾性率層に巻きつけて、均一に3層積層して形成した。

【0043】各層を積層して得られた積層体に離型テープをストレート層の上から巻き付け、この積層体を130℃、1時間の条件下で硬化させた後にマンドレルを引き抜きテープのない複合材料製管状体を得た。

【0044】該管状体を450mmの長さに切り出し両端に金属製タブを接着してねじり試験を行った。スパン長さは350mmであった。表1に示すようにこのようにして得られた管状体は軽量で優れたねじり物性を有していた。

【0045】比較例1

低弾性率層を積層しなかった以外は実施例1と同様にし、管状体を得た。表1に示すようにこのようにして得られた管状体は軽量であったがねじり物性は劣っていた。

【0046】比較例2

低弾性率層を積層せず、斜交層を組で3層積層した以外は実施例1と同様にし、管状体を得た。表1に示すようにこのようにして得られた管状体は重量が大きく、ねじり物性は劣っていた。

【0047】比較例3

東レ製炭素繊維T700S(引張弾性率230GPa、圧縮破断ひずみ1.4%、密度1.8g/cm<sup>3</sup>)にエポキシ樹脂を含浸させて得られる一方向炭素繊維プリプレグ(炭素繊維目付55g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量37wt

%)を低弾性率層として使用した以外は、実施例1と同様にして管状体を得た。表1に示すようにこのようにして得られた管状体は軽量であったが、ねじり物性は劣っていた。

#### 【0048】実施例2

下記の各プリプレグを積層数が一定になるように台形状に長さ1245mmに切り出し、細径側外径3.75mm、太径側外径13.5mm、長さ1500mm、テーパ6.5/1000のマンドレルに巻き付けて内側から斜交層、低弾性率層、ストレート層の順にそれぞれ形成した。

【0049】斜交層は、正負の斜交層用プリプレグM40J(炭素繊維目付125g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量25重量%)をマンドレルの半周分に相当する距離ほど一方を他方からずらして重ねて一組として、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に対して±45°の配向角となるようにマンドレルに巻きつけて細径側端部より283mmの位置から太径側に向かって組で2層、正負合計4層積層して形成した。

【0050】低弾性率層は、正負の低弾性率層用プリプレグXN-05(炭素繊維目付55g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量40重量%)をマンドレルの半周分に相当する距離ほど一方を他方からずらして重ねて一組として、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に対して±45°の配向角となるように斜交層に巻きつけて組で1層、正負合計2層積層して形成した。

【0051】ストレート層は、炭素繊維がマンドレルの長手軸方向に平行に配向するようにストレート層用プリプレグT700S(炭素繊維目付125g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量25重量%)を低弾性率層に巻きつけて均一に4層積層して形成した。

【0052】さらに外径合わせのための第2ストレート層(P3052S-12)は、細径側端部で3層、細径側端部から150mmの位置で0層となるように三角形に切り出したプリプレグを前記ストレート層に巻きつけて積層して形成した。

【0053】各層を積層して得られた積層体に離型テープを第2ストレート層の上から巻き付け、この積層体を130℃、1時間の条件下で硬化させた後にマンドレルを引き抜きテープのある複合材料製管状体を得た。

【0054】細径側、太径側それぞれの端部から50mmの長さ部分を切り落として該テープ付き管状体を1145mmの長さに切り出し、両端に金属製タブを接着してねじり試験を行った。スパン長さは1055mmであった。該管状体は細径側内径5.9mm並びに外径8.5mm、太径側内径13.4mm並びに外径15.3mmであった。

【0055】表2に示すようにこのようにして得られた管状体は軽量で優れたねじり物性を有していた。

#### 【0056】比較例4

低弾性率層を積層せず、マンドレル細径側端部より322mmのところから太径側に向かって斜交層プリプレグ、ストレート層プリプレグ、第2ストレート層プリプレグの順に巻き付けて積層した以外は実施例2と同様にして管状体を得た。表2に示すようにこのようにして得られた管状体は軽量であったがねじり物性は劣っていた。

#### 【0057】比較例5

低弾性率層を積層せず、斜交層を組で2.5層積層し、マンドレル細径側端部より290mmのところから太径側に向かって斜交層プリプレグ、ストレート層プリプレグ、第2ストレート層プリプレグの順に巻き付けて積層した以外は実施例2と同様にして管状体を得た。表2に示すようにこのようにして得られた管状体は、ねじり物性が劣っていた。

#### 【0058】比較例6

東レ製炭素繊維T700S(引張弾性率230GPa、圧縮破断ひずみ1.4%、密度1.8g/cm<sup>3</sup>)にエポキシ樹脂を含浸させて得られる一方向炭素繊維プリプレグ(炭素繊維目付55g/m<sup>2</sup>、樹脂含有量37wt%)を低弾性率層として使用し、マンドレル細径側端部より287mmのところから太径側に向かって前記プリプレグを巻き付けた以外は実施例2と同様にして管状体を得た。表2に示すようにねじり物性は劣っていた。

#### 【0059】

#### 【表1】

テーパのない管状体の性能比較

	ねじり物性		
	重量 g	ねじり破断トルク N・m	ねじり破断角度 deg
実施例1	21	32	30
比較例1	18	24	25
比較例2	25	31	26
比較例3	21	28	27

#### 【0060】

#### 【表2】

テーパのある管状体の性能比較

	ねじり物性		
	重量 g	ねじり破断トルク N・m	ねじり破断角度 deg
実施例2	61	18.9	55
比較例4	55	12.4	47
比較例5	61	15.5	50
比較例6	61	16.0	51

#### 【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって軽  
量でねじり破断トルク並びにねじり破断角度が大きく、

高いねじり強度を有する繊維強化複合材料製管状体を提  
供することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

A 6 3 C 11/22

F 1 6 C 13/00

A

F 1 6 C 13/00

A 0 1 K 87/00

6 3 0 A

// B 2 9 K 105:08

307:04

B 2 9 L 23:00

31:52

(72)発明者 竹村 振一

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 早田 喜穂

神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石  
油株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 大野 秀幸

東京都新宿区西新宿 3-5-1 日本グラ  
ファイトファイバー株式会社内

(72)発明者 北川 洋一

東京都千代田区大手町 2-6-3 新日本  
製鐵株式会社新素材事業部内

F ターム (参考) 2B019 AB03 AB14 AB37

2C002 AA05 CS03 MM02

3J103 AA02 FA19 FA30 GA02 GA52

GA54 HA03 HA19 HA41

4F205 AA36 AA39 AD02 AD12 AD16

AG08 AH59 HA02 HA23 HA37

HA45 HB01 HC02 HC17 HK04

HK05 HLO2 HL14